

ELECTROLYTIC SOLUTION

Patent Number: JP2000232037
Publication date: 2000-08-22
Inventor(s): YAMADA SHIGERU; KOBAYASHI YUKIYA; SHIONO KAZUJI; MATSUURA HIROYUKI; TSUBAKI YUICHIRO; NITTA YUKIHIRO
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD;; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000232037
Application Number: JP19990034435 19990212
Priority Number (s):
IPC Classification: H01G9/035; G02F1/15; H01G9/038
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the electric conductivity and high-temperature stability of an electrolytic solution and to prevent the leakage out of the solution, by using an electrolyte of a salt composed of a specific oniumic cation and polyhydric organic acid anion as the electrolytic solution.
SOLUTION: The oniumic cation (a) of a salt A usually has a frontier electron density f_r of 0.6, is high in reactivity against hydroxide ions, and can prevent the leakage out of an electrolytic solution. The oniumic cation (a) having the density f_r of ≥ 0.6 includes those that N atoms or groups containing N atoms are replaced with arsenic atoms, oxygen atoms, sulfur atoms, selenium atoms, etc., in ammonium, etc. Since a polyhydric organic acid having a Pk_1 of ≤ 1.8 and Pk_2-Pk_1 of ≥ 2 when measured by the potentiometric titration method is used as the polyhydric organic acid constituting the anion (b) of the salt A, the electric conductivity of the electrolytic solution is increased due to the high ionic dissociation ability the anion has against the cation. To be concrete, cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid, 4-methyl-cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid, etc., can be used as the polyhydric organic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-232037
(P2000-232037A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 G 9/035		H 0 1 G 9/02	3 1 1 2 K 0 0 1
G 0 2 F 1/15	5 0 8	G 0 2 F 1/15	5 0 8
H 0 1 G 9/038		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-34435

(22) 出願日 平成11年2月12日 (1999.2.12)

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山田 茂
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解液

(57) 【要約】

【課題】 高い電気伝導度を有し、高温においても電気伝導度の安定性が高く、コンデンサ等で液漏れを起こさない電解液を提供する。

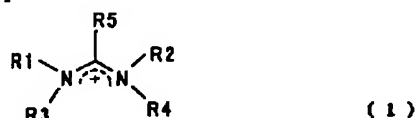
【解決手段】 オニウム性カチオンと多価有機酸アニオンとから構成される塩を電解質としてなる電解液において、オニウム性カチオンのフロンティア電子密度が0.6以上であり、アニオンを構成する多価有機酸の pK_1 が1.8以下であって、かつ $pK_2 - pK_1$ が2以上であることを特徴とする電解液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オニウム性カチオン(a)と多価有機酸アニオン(b)とから構成される塩(A)を電解質としてなる電解液において、(a)のフロンティア電子密度が0.6以上であり、(b)を構成する多価有機酸の pK_1 が1.8以下であって、かつ $pK_2 - pK_1$ が2以上であることを特徴とする電解液。

【請求項2】 (a)が一般式(1)で示される化合物である請求項1記載の電解液。

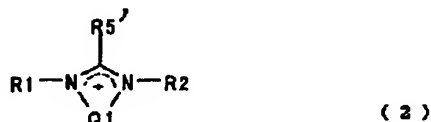
【化1】



【式中、R5は水酸基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基、置換基を有していてもよいアミノ基または水素原子を表す。R1、R2、R3およびR4は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。R1、R2、R3、R4およびR5の2個またはそれ以上が相互に結合して複素環を形成してもよい。】

【請求項3】 (a)が一般式(2)で示される化合物である請求項2記載の電解液。

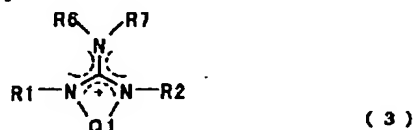
【化2】



【式中、R5'は水酸基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。R1およびR2は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。Q1は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数2~10の2価の炭化水素基を表す。R1、R2およびR5'の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成してもよい。】

【請求項4】 (a)が一般式(3)で示される化合物である請求項2記載の電解液。

【化3】



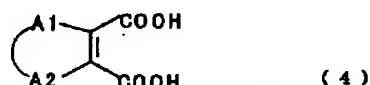
【式中、R1、R2、R6およびR7は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはア

ルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。Q1は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数2~10の2価の炭化水素基を表す。R1、R2、R6およびR7の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成してもよい。】

【請求項5】 (a)が1, 2, 3, 4-тетраметил-имидазолинийум、1, 2, 3-триметил-имидазолинийум、1-этил-2, 3-диметил-имидазолинийум、1-этил-3-метил-имидазолинийумおよび1, 3, 4, 6, 7, 8-гексахидро-1, 2-диметил-2H-пиримид[1, 2a] пиримидинийумからなる群より選ばれるカチオンである請求項2記載の電解液。

【請求項6】 (b)を構成する多価有機酸が一般式(4)で示される請求項1~5いずれか記載の電解液。

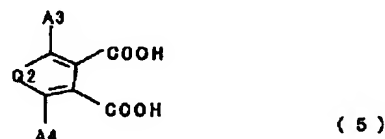
【化4】



【式中、A1およびA2は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基もしくはスルフィド基を有していてもよい、炭素数1~20の2価またはそれ以上の炭化水素基を表す。A1およびA2は相互に結合して2個以上の環を形成してもよい。】

【請求項7】 (b)を構成する多価有機酸が一般式(5)で示される請求項1~5いずれか記載の電解液。

【化5】



【式中、A3およびA4は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基、または水素原子を表す。Q2は水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~5の2価の炭化水素基、酸素原子または硫黄原子を表す。】

【請求項8】 (b)を構成する多価有機酸が一般式(6)で示される請求項1~5いずれか記載の電解液。

【化6】



〔式中、Q3は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1〜3の2価の炭化水素基、または直接結合を表す。〕

【請求項9】 多価有機酸がシクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、フラン-3, 4-ジカルボン酸、ピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプター-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸およびスクアリン酸からなる群より選ばれる請求項1〜5いずれか記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学素子（アルミ電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等）に使用する電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウム電解コンデンサ用の電解液としては、マレイン酸またはシトラコン酸の第4級アンモニウム塩を電解質とした電解液、芳香族カルボン酸のテトラアルキル4級アンモニウム塩を電解質とした電解液（米国特許第4715976号）、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級化物のカルボン酸塩を電解質とする、いわゆるアミジン系電解液（国際公開番号WO95/15572）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、米国特許第4715976号などに開示されているテトラアルキル4級アンモニウム塩を電解質とした電解液では、電解液の電気化学反応により、コンデンサの負極近傍でアルカリ成分が発生し、これが封口ゴムの弾性を劣化させるので、経時的にゴムの封止力が低下し、やがて負極リード孔部より内部の電解液が漏出するという不具合があった。

【0004】また、国際公開番号WO95/15572に開示されている、アルキル置換アミジン基を有する化*

$$f_r = 2 \times (\text{水素原子を除く各原子の最低空軌道の原子軌道の係数})^2 \dots (F)$$

本発明における f_r を計算するための計算ソフトとしてはMOPAC 93のPM3 (Parametric Method 3) 法を用いた。計算フローは以下の通りである。

1) PM3法を用い、対象であるカチオンの構造最適化を行う。

2) 最適化された構造における最低空軌道(LUMO)を決定する。

3) カチオンを構成する水素原子を除く各原子について、LUMOにおける原子軌道の係数（例えば炭素原子、窒素原子は、LUMOにおける P_x 、 P_y 、 P_z 軌道

* 化合物の4級化物のカルボン酸塩を電解質とするアミジン系電解液では、このアルカリ成分の発生が少ないので、テトラアルキル4級アンモニウム塩と比較して、電解液の漏出を防止する効果が優れているものの、アルミニウム電解コンデンサへの要求特性として求められている12.5 mS/cm以上の電気伝導度および125℃といった高温での電気伝導度の安定性の両方を満すものはない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、電解液の漏出を防ぎ、12.5 mS/cm以上の電気伝導度を有し、125℃という高温における電解液の電気伝導度の安定性が改善されることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、オニウム性カチオン(a)と多価有機酸アニオン(b)とから構成される塩(A)を電解質としてなる電解液において、(a)のフロンティア電子密度が0.6以上であり、(b)を構成する多価有機酸の pK_1 が1.8以下であって、かつ $pK_2 - pK_1$ が2以上であることを特徴とする電解液である。

【0006】

【発明の実施の形態】前記オニウム性カチオンのフロンティア電子密度(Frontier Electron Density、以下 f_r と略称する)は、分子のフロンティア軌道より算出されるものであり、 f_r の大きなものほどその反応性が高いことが知られている。[例えば、Fukui et al, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952) 及び Fukui et al, J. Chem. Phys., 22, 1433 (1954)]。

【0007】上記 f_r の算出式は、その反応様式によって異なる。コンデンサの負極近傍で発生するアルカリ成分は、オニウム性カチオンと水酸イオンで構成される。本発明の電解液の場合、水酸イオンがオニウム性カチオンと求核反応し、このアルカリ成分が低減し、封口ゴムの封止力がアルカリ成分で低下することによる電解液の漏出を防ぐ作用を有する。この場合の各原子の f_r は、下記の式(F)で表される。

の係数)の2乗をとり、これをさらに2倍し、 f_r を決定する。

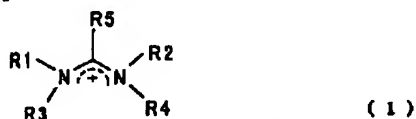
4) 各原子の f_r のうち、最大値をカチオンの f_r とする。

本発明において用いる塩(A)を構成するオニウム性カチオン(a)は、 f_r が通常0.6以上、好ましくは0.8以上、さらに好ましくは0.9以上である。上記範囲の f_r を有するオニウム性カチオンは、水酸イオンとの反応性が高く、電解液の漏出を防ぐことが可能になる。これに対して従来の4級アルキルアンモニウム、例えば、テトラエチルアンモニウムを構成する各原子の f_r

rの最大値は0.1と低く、水酸イオンとの反応性が低いため、水酸イオンを低減できず、強アルカリ成分により封口体の封口性能を低下させ、電解液の漏出が起こる。上記のようなfrが0.6以上であるオニウム性カチオン(a)としては、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、オキシニウム、アルソニウム、セレンニウム、アミジニウム、グアニジニウムおよびアミジニウム、グアニジニウムにおいて窒素原子または窒素原子を含む基がリン原子、砒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子に置換わったものが挙げられる。アミジニウム、グアニジニウムとしては一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0008】

【化7】



【0009】〔式中、R5は水酸基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基、置換を有していてもよいアミノ基または水素原子を表す。R1、R2、R3およびR4は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。R1、R2、R3、R4およびR5の2個またはそれ以上が相互に結合して複素環を形成してもよい。〕

【0010】一般式(1)において、R5は水酸基を有していてもよい炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、置換基を有していてもよいアミノ基または水素原子を表す。炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など；アリール基、例えばフェニル基など；アラルキル基、例えばベンジル基；アルケニル基、例えばプロベニル基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。置換基を有するアミノ基としては、アルキルアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基などが挙げられる。

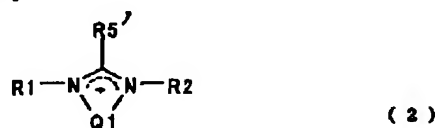
【0011】一般式(1)においてR1、R2、R3およびR4は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など；アリール基、例えばフェニル基など；アラルキル基、例えばベンジル基；アルケニル基、例えばプロベニル基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられ

る。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキル基、例えばシアノメチル基、シアノエチル基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキル基、例えばアセチルメチル基、アセチルエチル基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキル基、例えばメチルカルボオキシメチル基、メチルカルボオキシエチル基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルコキシアルキル基、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキル基、例えばホルミルメチル基、ホルミルエチル基などが挙げられる。一般式(1)において、R1、R2、R3、R4およびR5の2個またはそれ以上が相互に結合して複素環を形成してもよい。

【0012】複素環を形成するものとしては、一般式(2)で示されるものが挙げられる。

【0013】

【化8】



【0014】〔式中、R5'は水酸基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。R1およびR2は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。Q1は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数2~10の2価の炭化水素基を表す。R1、R2およびR5'の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成してもよい。〕

【0015】一般式(2)において、Q1は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数2~10の2価の炭化水素基を表す。2価の炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基など；アリーレン基、例えばフェニレン基など；アルケニレン基、例えばビニレン基、プロベニレン基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキレン基、例えばヒドロキシエチレン基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキレン基、例えばシアノエチレン基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキレン基、例えばアセチルエチレン基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキレン基、例えばメチルカルボオキシエチレン基などが挙げられる。

エーテル基を有する炭化水素基は、アルコキシアルキレン基、例えばメトキシエチレン基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキレン基、例えばホルミルエチレン基などが挙げられる。一般式(2)で示される具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0016】[1] イミダゾリニウム類カチオン

1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムなど。

【0017】[2] イミダゾリウム類カチオン

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-ベンジルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリ

リメチルイミダゾリウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム

【0018】[3] テトラヒドロピリミジニウム類カチオン

1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど。

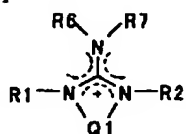
【0019】[4] ジヒドロピリミジニウム類カチオン
1, 3-ジメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、[これらを1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。] 1, 2, 3-トリメチル-1, 4

(6) -ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7, 9 (10) -ウンデカジエニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5, 7 (8) -ノナジエニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4 (6) -ジヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-1, 4 (6) -ヒドロピリミジニウムなど。これらの一般式(2)の具体例のうち好ましいものは、R5' がメチル基、エチル基または水素原子、R1、R2がメチル基またはエチル基であるイミダゾリニウム、イミダゾリウム、テトラヒドロピリミジニウム、ジヒドロピリミジニウム、およびR1とR5' が環構造を形成するテトラヒドロピリミジニウム、ジヒドロピリミジニウムである。特に好ましいものは1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム(fr=1.1)、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム(fr=1.1)、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム(fr=1.1)、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム(fr=0.9)である。

【0020】また、複素環を形成するものとして、一般式(3)で示されるものも挙げられる。

【0021】

【化9】



(3)

【0022】【式中、R1、R2、R6およびR7は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~20の炭化水素基を表す。Q1は水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数2~10の2価の炭化水素基を表す。R1、R2、R6およびR7の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成してもよい。】

【0023】一般式(3)において、R6およびR7は、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など；アリール基、例えばフェニル基など；アラールキル基、例えばベンジル基；アルケニル基、例えばブロベニル基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキル基、例えばシアノメチル基、シアノエチル基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキル基、例えばアセチルメチル基、アセチルエチル基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキル基、例えばメチルカルボオキシメチル基、メチルカルボオキシエチル基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルコキシアルキル基、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキル基、例えばホルミルメチル基、ホルミルエチル基などが挙げられる。一般式(3)で示される具体例としては、下記のようなものが挙げられる。

【0024】【5】イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム類カチオン

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-1, 2H-0イミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テト

10

20

30

40

50

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシ-

メチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど。

【0027】[8] ジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウム類カチオン

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボオキシメチル-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウムなど。

ミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウムなど。

10 【0028】これらの一般式(3)の具体例のうち好ましいものは、R1、R2、R6、R7がメチル基またはエチル基であるか、あるいはR1とR6が環構造を形成するイミダゾリニウム、イミダゾリウム、テトラヒドロピリミジンおよびジヒドロピリミジン骨格からなるグアニジニウム化合物である。これらのうち特に好ましいものは、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリニウム (fr=1.1)、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム (fr=1.0)、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム (fr=1.0) である。

【0029】本発明におけるオニウム性カチオン(a)は一種単独使用、または二種以上併用のいずれでもよい。

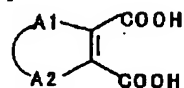
【0030】また(A)のアニオン(b)を構成する多価有機酸の pK_1 が1.8以下(好ましくは1.5~0.6またはそれ以下)、かつ pK_2 、 $-pK_1$ が2以上(好ましくは2~8またはそれ以上)のような多価有機酸を用いることにより、カチオンとのイオン解離能が高いため、電解液の電気伝導度を高くする作用がある。

(b)を構成する多価有機酸の pK_1 および pK_2 の測定法としては、電位差滴定法(例えば、ASTM D1293-Annual ASTM standardsなど)などが挙げられる。

【0031】上記のような多価有機酸としては、一般式(4)、(5)または(6)で示されるものが挙げられる。

【0032】

【化10】



(4)

【0033】[式中、A1およびA2は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基もしくはスルフィド基を有していてもよい、炭素数1~20の2価またはそれ以上の炭化水素基を表す。A1およびA2は相互に結合して2個以上の環を形成してもよい。]

2価またはそれ以上の炭化水素基としては、直鎖もしくは

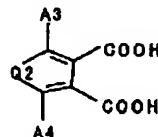
は分岐のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基など；アルケニレン基、例えばビニレン基、プロペニレン基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキレン基、例えばヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基などが挙げられる。ニトロ基を有する炭化水素基としては、ニトロアルキレン基、例えばニトロメチレン基、ニトロエチレン基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキレン基、例えばシアノメチレン基、シアノエチレン基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキレン基、例えばアセチルメチレン基、アセチルエチレン基などが挙げられる。カルボキシル基を有する炭化水素基は、カルボキシルアルキレン基、例えばカルボキシルメチレン基、カルボキシルエチレン基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキレン基、例えばメチルカルボオキシメチレン基、メチルカルボオキシエチレン基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルキルエーテル基、アルケニルエーテル基、例えばエチレンエーテル基、エテニルエーテル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキレン基、例えばホルミルメチレン基、ホルミルエチレン基などが挙げられる。スルフィド基を有する炭化水素基は、アルキレンスルフィド基、アルケニルスルフィド基、例えばエチレンスルフィド基、エテニルスルフィド基などが挙げられる。環を2個形成するものとしては、ノルボルネン骨格などが挙げられる。

【0034】一般式(4)で示される具体例としては、下記のものが挙げられる。シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、1-メチル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、6-メチル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、1-メチル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、6-メチル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、2, 5-ジヒドロキシ-2-メチル-フラン-3, 4-ジカルボン酸な

ど。これらのうち好ましいものは、シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-2, 3-フラン-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-フラン-2, 3-ジカルボン酸、2, 5-ジヒドロキシ-フラン-3, 4-ジカルボン酸であり、特に好ましいものはシクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸である。

【0035】

【化11】



(5)

【0036】【式中、A3およびA4は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有してもよい、炭素数1~20の炭化水素基、または水素原子を表す。Q2は水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有してもよい、炭素数1~5の2価の炭化水素基、酸素原子または硫黄原子を表す。】一般式(5)においてA3およびA4は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有してもよい炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、または水素原子を表す。炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など；アリール基、例えばフェニル基など；アラール基、例えばベンジル基；アルケニル基、例えばプロペニル基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。ニトロ基を有する炭化水素基としては、ニトロアルキル基、例えばニトロメチル基、ニトロエチル基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキル基、例えばシアノメチル基、シアノエチル基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキル基、例えばア

17

セチルメチル基、アセチルエチル基などが挙げられる。カルボキシル基を有する炭化水素基は、カルボキシルアルキル基、例えばカルボキシルメチル基、カルボキシルエチル基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキル基、例えばメチルカルボオキシメチル基、メチルカルボオキシエチル基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルコキシアルキル基、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキル基、例えばホルミルメチル基、ホルミルエチル基などが挙げられる。一般式

(5)においてQ2は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数1~20、好ましくは1~5の2価の炭化水素基、酸素原子または硫黄原子を表す。2価の炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基など；アルケニレン基、例えばビニレン基、プロベニレン基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキレン基、例えばヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基などが挙げられる。ニトロ基を有する炭化水素基としては、ニトロアルキレン基、例えばニトロメチレン基、ニトロエチレン基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキレン基、例えばシアノメチレン基、シアノエチレン基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキレン基、例えばアセチルメチレン基、アセチルエチレン基などが挙げられる。カルボキシル基を有する炭化水素基は、カルボキシルアルキレン基、例えばカルボキシルメチレン基、カルボキシルエチレン基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキレン基、例えばメチルカルボオキシメチレン基、メチルカルボオキシエチレン基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルキレンエーテル基、アルケニルエーテル基、例えばエチレンエーテル基、エテニルエーテル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキレン基、例えばホルミルメチレン基、ホルミルエチレン基などが挙げられる。

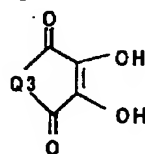
【0037】一般式(5)で示される具体例としては、下記のものが挙げられる。1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、6-メチル-1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-3, 4-ジカルボン酸、2

18

-メチル-フラン-3, 4-ジカルボン酸など。これらのうち好ましいものは、1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-3, 4-ジカルボン酸、2-メチル-3, 4-フラン-ジカルボン酸であり、特に好ましいものは、フラン-3, 4-ジカルボン酸である。

【0038】

【化12】



(6)

【0039】[式中、Q3は、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1~3の2価の炭化水素基、または直接結合を表す。]

一般式(6)において、Q3は水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数1~3の2価の炭化水素基、または直接結合を表す。2価の炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基など；アルケニレン基、例えばプロベニレン基などが挙げられる。水酸基を有する炭化水素基としては、ヒドロキシアルキレン基、例えばヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基などが挙げられる。ニトロ基を有する炭化水素基としては、ニトロアルキレン基、例えばニトロメチレン基、ニトロエチレン基などが挙げられる。シアノ基を有する炭化水素基としては、シアノアルキレン基、例えばシアノメチレン基、シアノエチレン基などが挙げられる。カルボニル基を有する炭化水素基は、アセチルアルキレン基、例えばアセチルメチレン基、アセチルエチレン基などが挙げられる。カルボキシル基を有する炭化水素基は、カルボキシルアルキレン基、例えばカルボキシルメチレン基、カルボキシルエチレン基などが挙げられる。エステル基を有する炭化水素基は、メチルカルボオキシアルキレン基、例えばメチルカルボオキシメチレン基、メチルカルボオキシエチレン基などが挙げられる。エーテル基を有する炭化水素基は、アルキルエーテル基、アルケニルエーテル基、例えばエチレンエーテル基、エテニルエーテル基などが挙げられる。アルデヒド基を有する炭化水素基は、ホルミルアルキレン基、例えばホルミルメチレン基、ホルミルエチレン基などが挙げられる。一般式(6)で示

される具体例としては、下記のもの挙げられる。スクアリン酸、4, 5-ジヒドロキシ-4-シクロペンテン-1, 3-ジオン、2, 3-ジヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1, 4-ジオンなど。これらのうち好ましいものは、スクアリン酸である。

【0040】本発明におけるアニオン(b)は、一種単独使用、または二種以上併用のいずれでもよい。

【0041】該(b)の分子量は、該塩(A)の電解液溶媒への溶解性と耐熱性の観点から通常114~500、好ましくは114~300である。

【0042】本発明における該塩(A)は、通常前記のカチオン(a)とアニオン(b)とから構成される。

【0043】該塩(A)の製造方法としては、例えば、国際公開番号WO95/15572号に記載の方法が挙げられる。

【0044】本発明の電解液を構成する電解質において、該(a)と該(b)との当量比は特に限定されないが、電気伝導度と耐熱性の観点から、通常(a) :

(b) = 1 : 0.5 ~ 1 : 2であり、好ましくは

(a) : (b) = 1 : 0.5 ~ 1 : 1.5であり、特に好ましくは(a) : (b) = 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2である。

【0045】該(a)の製造方法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., 69, 2269 (1947)、米国特許第4892944号などに記載の方法が挙げられる。

【0046】該(b)の製造方法としては、例えば、シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸については、J. Org. Chem., 42, 1949 (1977)、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸については、J. Org. Chem., 36, 2782 (1971)、フラン-2, 3-ジカルボン酸については、Tetrahedron Letters, 26, (1985) 1780、フラン-3, 4-ジカルボン酸については、Tetrahedron, 24, (1968) 4505、ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸については、J. Org. Chem., 49, 1878 (1984)などに記載の方法が挙げられる。

【0047】本発明の電解液における該塩(A)の含有量は、該塩(A)の電気伝導度と電解液溶媒への溶解度の観点から、電解液の重量に基づいて通常5~70重量%、好ましくは5~40重量%であり、特に好ましくは10~30重量%である。

【0048】本発明の電解液において塩(A)とともに必要により、公知の他の4級アンモニウム塩(例えばテトラアルキル4級アンモニウム塩など)を併用してもよい。併用する場合、他の塩の含有量は、電解液溶媒への該塩(A)の溶解度の観点から通常、該塩(A)の30

重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。

【0049】本発明の電解液は該塩(A)の溶液からなり、溶剤としては特に限定はなく公知の有機溶剤を用いることができる。この有機溶剤の具体例は以下の通りであり、2種以上併用することもできる。またこれらの有機溶剤とともに必要により水を併用してもよい。

・アルコール類；

1価アルコール；炭素数1~6の1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、シアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど)、炭素数7以上の1価アルコール(ベンジルアルコール、オクチルアルコールなど)

2価アルコール；炭素数1~6の2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど)、炭素数7以上の2価アルコール(オクチレングリコールなど)

3価アルコール；グリセリンなど

4価から6価またはそれ以上のアルコール；ヘキシトールなど。

・エーテル類；モノエーテル(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど)、ジエーテル(エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど)など。

・アミド類；ホルムアミド類(N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなど)、アセトアミド類(N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなど)、プロピオンアミド類(N, N-ジメチルプロピオンアミドなど)、ヘキサメチルホスホリルアミドなど。オキサゾリジノン類；N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど。

・ラクトン類； γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

・ニトリル類；アセトニトリル、アクリロニトリルなど。

・カーボネート類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。

・その他の有機溶剤；ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、芳香族系溶剤(トルエン、キシレンなど)、パラフィン系溶剤(ノルマルパラフィン、イソパ

ラフィン) など。

【0050】これら溶剤のうち、アルミニウム電解コンデンサに使用する電解液として好ましいものはアルコール類および／またはラクトン類を主体とする溶剤であり、特に好ましいものは、γ-ブチロラクトンおよび／またはエチレングリコールを主体とする溶剤である。

【0051】溶剤と水を併用する場合の水の含量は、電気伝導度の観点から、電解液の重量に基づいて、通常50重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0052】本発明の電解液のpHは通常3～12、好ましくは6～11であり、該塩(A)を製造する際は電解液のpHがこの範囲となるような条件(例えば、アニオンの種類、使用量の条件)が選択される。例えばポリカルボン酸等の多塩基酸の部分エステルをアニオン成分として用いるときはpH調整に留意する必要がある。なお該電解液のpHは電解液原液の25℃の分析値である。

【0053】本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。該添加剤としては、リン酸誘導体(例えば、リン酸、リン酸エステルなど)、ホウ酸誘導体(例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類〔マンニット、ソルビットなど〕との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール〔エチレングリコール、グリセリンなど〕との錯化合物など)、ニトロ化合物(例えば、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香

* 酸、m-ニトロ安息香酸、o-ニトロフェノール、p-ニトロフェノールなど)などを挙げることができ、その添加量は、該塩(A)の電気伝導度と電解液溶剤への溶解度の観点から通常該塩(A)の10重量%以下である。

【0054】本発明の電解液は、電気化学素子(アルミ電解コンデンサ、電気2重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等)に用いられる。また本発明の電解液は、その他の用途として、イオンの電荷移動による充電/放電機構を有する電池などにも用いられる。

【0055】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0056】実施例1～10および比較例1～3

(表1)は本発明の実施例1～10および比較例1～3の電解液組成(カッコ内は重量%)と電気伝導度、これら電解液を密閉SUS容器中で150℃・10時間の耐熱試験を実施した後の電気伝導度の変化率(=100×〔耐熱試験前の電気伝導度〕-〔耐熱試験後の電気伝導度〕)／〔耐熱試験前の電気伝導度〕単位は「%」、電解質を構成するオニウム性カチオンのfr値、およびアニオンを構成する多価有機酸のpK₁、pK₂、-pK₁を示す。

【0057】

【表1】

	電解液の構成材料	電気伝導度 (mS/cm) [測定温度 30℃]	耐熱試験 10時間後の 電気伝導度の 変化率(%) [試験温度 150℃]	オニウム性 カチオン (a)のfr値	アニオン(b)を 構成する 多価有機酸 のpK ₁	アニオン(b)を 構成する 多価有機酸 のpK ₂ -pK ₁
実施例 1	GBL(75)、q1(25)	16.9	3	1.1	1.2	6.5
実施例 2	GBL(75)、q2(25)	14.9	4	1.1	1.7	5.6
実施例 3	GBL(75)、q3(25)	16.2	3	1.1	1.5	7.7
実施例 4	GBL(75)、q4(25)	16.0	3	1.1	1.5	6.4
実施例 5	GBL(75)、q5(25)	13.0	4	1.1	1.4	6.5
実施例 6	GBL(75)、q6(25)	14.4	3	1.1	0.6	3.0
実施例 7	GBL(75)、q7(25)	15.5	3	1.0	1.2	6.5
実施例 8	GBL(75)、q8(25)	16.5	3	1.0	1.5	6.4
実施例 9	GBL(75)、q9(25)	13.0	4	1.0	1.4	6.5
実施例 10	GBL(75)、q10(25)	13.2	3	1.0	0.6	3.0
比較例 1	GBL(75)、q11(25)	12.5	3	1.1	3.0	2.5
比較例 2	GBL(75)、q12(25)	18.0	89	1.1	2.0	5.0
比較例 3	GBL(75)、q13(25)	16.4	4	0.1	1.5	6.4

【0058】(注) q1:シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム

q2:シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸・1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム

q3:フラン-2, 3-ジカルボン酸・1, 2, 3, 4

ーテトラメチルイミダゾリニウム

q 4: フラン-3, 4-ジカルボン酸・1, 2, 3, 4-

ーテトラメチルイミダゾリニウム

q 5: ピシクロ [2, 2, 1] ヘプター-2-エン-2, 3-ジカルボン酸・1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム

q 6: スクアリン酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム

q 7: シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸・1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2 H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム

q 8: フラン-3, 4-ジカルボン酸・1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2 H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム

q 9: ピシクロ [2, 2, 1] ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸・1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2 H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム

q 10: スクアリン酸・1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2 H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム

q 11: フタル酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム

q 12: マレイン酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム

q 13: フラン-3, 4-ジカルボン酸・テトラエチルアンモニウム

GBL: γ-ブチロラクトン

【0059】(表1)に示す通り、比較例1では、フタル酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム 30

塩を使用しているため、温度150℃での電気伝導度の安定性は優れているものの、電気伝導度が低いため、コンデンサのインピーダンス性能を保証することは困難である。比較例2では、マレイン酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム塩を使用しているため、電気伝導度は高いものの、150℃での耐熱試験後の電気伝導度の変化率が極めて悪いため、コンデンサのインピーダンス性能を高温度で長時間保証することが困難である。

【0060】次に、本発明の実施例1~10および比較例1~3の電解液を使用して、図1に示す巻き取り形のアルミニウム電解コンデンサ(定格電圧25V-静電容量4700μF、サイズ:φ18mm×L36mm)を作成した。引き出しリードには両極共に純度99.99%のアルミニウムを用い、封口ゴムには硬度が68IRHD(国際ゴム硬さ単位)の過酸化物加硫のブチルゴム(ゴム作成時の配合部数:無機充填剤43部、ポリマー成分30部、カーボン24部、酸化マグネシウム1部、ジクミルパーオキサイド2部)を使用した。このアルミニウム電解コンデンサに逆電圧-1.5Vを印加して、温度85℃-相対湿度85%RHの恒温層中で2000時間の耐漏液性試験を実施した。その結果と、この仕様のコンデンサのインピーダンスならびに125℃-1000時間の定格電圧印加試験を施した際のインピーダンスの変化率(=100×([耐熱試験後のインピーダンス]-[耐熱試験前のインピーダンス])/[耐熱試験前のインピーダンス] 単位は「%」)を併せて(表2)に示す。

【0061】

【表2】

	負電位側リード部の状態 [85℃-85%RH /2000時間後]	インピーダンス(20℃,100kHz)	
		試験前(mΩ) [試験前]	試験後変化率(%) [125℃ -1000時間後]
実施例 1	異常なし	10	3
実施例 2	異常なし	12	3
実施例 3	異常なし	11	4
実施例 4	異常なし	11	3
実施例 5	異常なし	13	4
実施例 6	異常なし	12	4
実施例 7	異常なし	11	3
実施例 8	異常なし	10	3
実施例 9	異常なし	13	3
実施例 10	異常なし	13	4
比較例 1	異常なし	15	4
比較例 2	異常なし	9	92
比較例 3	電解液の漏出 20個	10	4

*試験個数は各20個とし、インピーダンスは平均値で示した。

【0062】(表2)に示すように、本発明の実施例1～10の電解液は、温度85℃-相対湿度85%RHで逆電圧印加した状態で2000時間経過した時点においても、電解液の漏出は観察されなかった。また、125℃定格電圧印加試験でのインピーダンスの変化率も少ない。比較例2では、マレイン酸・1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾニウム塩を使用しているの、温度85℃-相対湿度85%RHで逆電圧印加した状態で2000時間経過した時点においても、電解液の漏出は観察されなかった。しかし125℃定格電圧印加試験でのインピーダンスの変化率が極めて悪いため、コンデンサのインピーダンス性能を高温度で長時間保証することが困難である。比較例3では、温度85℃-相対湿度85%RHで逆電圧印加した状態で2000時間経過した時点において、f rが低いテトラエチルアンモニウム塩を電解質に使用しているの、電解液の漏出が発生し、信頼性が高いコンデンサを設計することが困難である。

【0063】従って、本発明の塩を電解質とする電解液は、高い電気伝導度を有し、125℃といった高温での耐熱試験時にもその変化率が少なく、さらに電解液の漏出といった不具合を改善でき、アルミ電解コンデンサの

高性能化を図ることができるものである。

【0064】

【発明の効果】本発明の電解液は、高い電気伝導度を有し、125℃といった高温(たとえば125℃以上、さらには140℃以上)での耐熱試験時にも、その変化率が少なく、さらに電解液の漏出、樹脂やゴム、金属を劣化させたり腐食させるといった不具合を改善できるという優れた効果を奏する。このためアルミ電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、イオンの電荷移動による充電/放電機構を有する電池、エレクトロクロミック表示素子などの高性能化および信頼性の向上に極めて有用である。

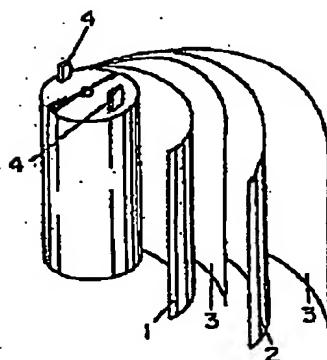
【図面の簡単な説明】

【図1】アルミニウム電解コンデンサの素子構成部分の構成を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1：陽極箔
- 2：陰極箔
- 3：セパレータ
- 4：引き出しリード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 幸哉
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 塩野 和司
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 松浦 裕之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 椿 雄一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 新田 幸弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 2K001 BB45 CA31